

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : D01F 2/00, D01D 5/06, 5/088		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/01470
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Januar 1995 (12.01.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT94/00083		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, DE, GB, GE, HU, JP, KG, KR, KZ, LK, LV, MD, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, UA, UZ, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juni 1994 (29.06.94)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: A 1291/93 1. Juli 1993 (01.07.93) AT			
(71) Anmelder: LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 1, A-4860 Lenzing (AT).			
(72) Erfinder: ZIKELI, Stefan; Schacha 14, A-4844 Regau (AT). ECKER, Friedrich; St. Annastrasse 10, A-4850 Timelkam (AT). SCHWENNINGER, Franz; Erlenweg 20, A-4860 Lenzing (AT). JURKOVIC, Raimund; Hauptstrasse 27, A-4860 Lenzing (AT). RÜF, Hartmut; Pilgrimstrasse 6, A-4840 Vöcklabruck (AT).			
(74) Anwalt: SCHWARZ, Albin; Albertgasse 10/8, Postfach 224, A-1081 Wien (AT).			
(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR PRODUCING CELLULOSE FIBRES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FASERN SOWIE VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS			
(57) Abstract			
In order to produce cellulose fibres, a solution of cellulose in a tertiary amino oxide is hot-shaped into filaments, the filaments are cooled and brought into a precipitation bath in order to precipitate the dissolved cellulose. Before being brought into the precipitation bath, the shaped solution is exposed for cooling to a substantially laminar gas current.			
(57) Zusammenfassung			
Zur Herstellung cellulosischer Fasern wird eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid in warmem Zustand zu Filamenten geformt, die Filamente gekühlt und anschließend in ein Fällbad eingebracht, um die gelöste Cellulose zu fällen, wobei die geformte Lösung vor dem Einbringen in das Fällbad zur Kühlung einer im wesentlichen laminaren Gasströmung ausgesetzt wird.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern indem eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid in warmem Zustand zu Filamenten geformt, die Filamente gekühlt und anschließend in ein Fällbad eingebracht werden, um die gelöste Cellulose zu fällen, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Aus der US-PS 2,179,181 ist bekannt, daß tertiäre Aminoxide Cellulose zu lösen vermögen und daß aus diesen Lösungen durch Fällung cellulosische Fasern gewonnen werden können. Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Lösungen ist beispielsweise aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Gemäß dieser Veröffentlichung wird zunächst eine Suspension von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid bereitstellt. Das Aminoxid enthält bis zu 40 Masse-% Wasser. Die wässrige Cellulose-Suspension wird erhitzt und unter Druckverminderung wird so lange Wasser abgezogen, bis die Cellulose in Lösung geht. Das Verfahren wird in einer eigens entwickelten, evakuierbaren Röhreinrichtung durchgeführt.

Aus der DE-A - 28 44 163 ist bekannt, zur Herstellung von Cellulosefasern zwischen Spinndüse und Fällbad eine Luftstrecke bzw. einen Luftspalt zu legen, um einen Düsenverzug zu erreichen. Dieser Düsenverzug ist notwendig, da nach Kontakt der geformten Spinnlösung mit dem wässrigen Fällbad eine Reckung der Fäden sehr erschwert wird. Im Fällbad wird die im Luftspalt eingestellte Faserstruktur fixiert.

Ein Verfahren der eingangs erwähnten Art ist aus der DE-A - 28 30 685 bekannt, wonach eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid in warmem Zustand zu Filamenten geformt, die Filamente mit Luft abgekühlt und anschließend in ein Fällbad eingebracht werden, um die gelöste Cellulose zu fällen. Die Oberfläche der versponnenen Fäden wird weiters mit Wasser benetzt, um ihre Neigung, an benachbarten Fäden anzukleben, zu vermindern.

Es hat sich gezeigt, daß alle Verfahren des Standes der Technik hinsichtlich der Filamentbildung und der textilen Eigenschaften der Fasern unbefriedigend sind. Aufgrund des kurzen Spinnspaltes zwischen Spinndüse und Fällungsbad, der im Bereich einiger Zentimeter liegt, und der damit verbundenen, nur kurzen Zeit, in der die Eigenschaften der Faser eingestellt werden können, ist es schwierig, für alle Filamente des Filamentverbandes und für die nach Fällung erhaltenen Fasern z.B. einen gleichmäßigen Titer, eine gleichmäßige Festigkeit und Dehnung zu erzielen.

Hier setzt nun die Erfindung an, welche sich somit die Aufgabe stellt, das eingangs erwähnte Verfahren derart zu verbessern, daß unter Verwendung einer Spinndüse mit hoher Lochdichte ein dichter Fadenverband gesponnen werden kann, bei dem die textilen Eigenschaften der gesponnenen Fäden besser eingestellt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß so gelöst, daß bei einem Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern, bei dem eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid in warmem Zustand zu Filamenten geformt, die Filamente gekühlt und anschließend in ein Fällbad eingebracht werden, um die gelöste Cellulose zu fällen, die geformte Lösung vor dem Einbringen in das Fällbad zur Kühlung einer im wesentlichen laminaren Gasströmung ausgesetzt wird.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß über die Beblasung mit einem inerten Gas, vorzugsweise Luft, die textilen Eigenschaften der Fasern beeinflußt werden können. Der Abkühlvorgang des aus der Spinndüse austretenden Filaments beeinflußt neben der Fadenqualität auch die Vertreckung und die Dehnung der Filamente. Es hat sich erfindungsgemäß gezeigt, daß Fasern mit einheitlichen Eigenschaften hergestellt werden können, wenn die frisch extrudierten Filamente mit einem Kühlgasstrom beblasen werden, der möglichst keine Turbulenzen aufweist, das heißt weitgehend laminar ist. Dies führt zu einer entscheidenden Verbesserung des Spinnprozesses.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die laminare Gasströmung im wesentlichen senkrecht auf die Filamente gerichtet wird.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die warme, cellulosische Lösung durch eine Spinddüse mit einer Vielzahl von Spinnlöchern zu führen, welche ringförmig angeordnet sind, wodurch ein ringförmiger Filamentverband gebildet wird, wobei die laminare Gasströmung im Zentrum des von den Spinnlöchern gebildeten Ringes vorgesehen wird und radial nach außen gerichtet wird.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche eine Zuführung für Kühlgas und eine Spinddüse mit Spinnlöchern umfaßt, die im wesentlichen ringförmig zur Bildung eines ringförmigen Filamentverbandes angeordnet sind, und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zuführung für Kühlgas im Zentrum des durch die Anordnung der Spinnlöcher gebildeten Ringes vorgesehen ist und die Zuführung derart gestaltet ist, daß eine im wesentlichen laminare Gasströmung auf die Filamente trifft und die Filamente mit einer laminaren Gasströmung gekühlt werden.

Eine zweckmäßige Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung besteht darin, daß die Zuführung für Kühlgas einen Zuführstutzen und einen Prallteller zur Umlenkung der Gasströmung aufweist, wobei der Prallteller so gestaltet ist, daß die Gasströmung bei der Umlenkung möglichst laminar bleibt.

Die Erfindung betrifft weiters die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Herstellung cellulosischer Fasern aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der Zeichnung beispielhaft noch näher erläutert, wobei die Figur 1 schematisch die Durchführung eines Trocken-/Naßspinnverfahrens zur Herstellung cellulosischer Fasern nach dem Stand der Technik und die Figur 2a eine bevorzugte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen

Spinnvorrichtung zeigen. Fig. 2b zeigt einen Ausschnitt der Fig. 2a in vergrößertem Maßstab. In Fig. 3 wird zum Vergleich eine Vorrichtung gezeigt, die die erfindungsgemäßen Merkmale nicht aufweist.

In Figur 1 ist mit 1 eine beheizbare (Beheizung nicht dargestellt) Spinndüse bezeichnet, welche über die Zuleitung 2 mit Spinnmasse 3, d.h. warmer Celluloselösung mit einer Temperatur von etwa 100 °C, beschickt wird. Die Pumpe 4 dient zum Dosieren der Spinnmasse und zum Einstellen des für das Extrudieren erforderlichen Druckes. Der aus der Spinndüse 1 über die Spinnlöcher extrudierte Fadenverband ist mit der Bezugsziffer 5 bezeichnet.

Der Fadenverband 5 gelangt über eine Luftstrecke, welche durch den Abstand der Spinndüse 1 von der Oberfläche des Fällbades 6 definiert ist, in das Fällbad 6, wird über eine Ablenkrolle 7 zusammengefaßt und abgezogen. Der extrudierte Fadenverband 5 wird mit Luft gekühlt, was in der Figur schematisch mit einem Pfeil dargestellt ist. Ein Verzug wird erreicht, indem der Fadenverband 5 mit größerer Geschwindigkeit über die Rolle 7 abgezogen wird, als er die Spinndüse 1 verläßt.

Die Figur 2a zeigt im Schnitt eine ringförmige, beheizbare (Beheizung nicht dargestellt) Spinndüse 1' und eine Anblasvorrichtung bestehend aus einer zentralen, rohrförmigen Zuführung 8 für Kühlgas und einem Prallteller 9 zur Umlenkung des Gasstroms von der vertikalen in eine im wesentlichen horizontale Richtung. Die ringförmige Spinndüse 1' wird an einer in der Zeichnung nicht dargestellten Stelle mit Spinnmasse 3' gespeist, die zu einem dichten, ringförmigen Fadenverband 5' versponnen wird, welcher von innen mit Kühlgas beblasen wird. Die Beblasungsrichtung ist in der Figur mittels eines strichlierten Pfeils angedeutet. Die Kühlluft tritt somit aus einer kreisförmigen Schlitzdüse aus, die von der Prallplatte 9 und vom Gegenstück 10 gebildet wird.

Der Gasstrom trifft auf die tellerförmige Prallplatte 9, wird horizontal umgelenkt, tritt als laminarer Gasstrom aus und trifft den ringförmigen Fadenverband 5' an seiner Innenseite.

Die in Fig. 2a dargestellte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung besitzt zur Erzeugung einer laminaren Kühlgasströmung eine Prallplatte, die den vertikalen Kühlgasstrom ohne abrupten Übergang in eine im wesentlichen horizontale Gasströmung umlenkt. In Fig. 2b ist jener Teil der Fig. 2a vergrößert dargestellt, der für die Aufrechterhaltung der laminaren Strömung vorgesehen wird. Die in Fig. 2b eingezeichneten Winkel weisen bevorzugt folgende Werte auf:

- α (Prallplatte): $\leq 12^\circ$, bevorzugt: $3 - 8^\circ$;
- β (oberes Leitblech): $\leq 10^\circ$, bevorzugt: $4 - 8^\circ$;
- δ (äußerer Wulst): $\leq 30^\circ$, bevorzugt: $15 - 25^\circ$;
- σ ($\alpha + \beta$): $\leq 22^\circ$.

Ein abrupter Übergang zwischen der Zuführung 8 und dem Prallteller 9 führt zu einer Komprimierung des Luftstrahls mit Ausbildung einer hohen Turbulenz. Eine derartige Vorrichtung, die nicht erfindungsgemäß ist, ist in Fig. 3 dargestellt.

Die in Fig. 2b dargestellte Anblasvorrichtung kann entweder zusammen mit der Spinndüse 1' eine konstruktive Einheit bilden oder ein eigenes Bauelement darstellen, auf welchem die ringförmige Spinndüse 1' ruht. Zweckmäßigerweise wird zwischen Anblasvorrichtung und Spinndüse eine Isolierung (nicht gezeigt) vorgesehen, um einen Wärmeübergang von der Spinnmasse zur Kühlluft zu unterbinden.

Vorteilhaft ist auch, daß sich der kreisförmige Austrittsschlitz nach Umlenkung des Gasstroms in einem Gesamtöffnungswinkel von $\leq 22^\circ$ öffnet. Durch die stetige Querschnittsvergrößerung werden die Strömungswiderstände für das Kühlgas minimiert. Durch den kleinen Gesamtöffnungswinkel wird eine Ablösung der Kühlgasströmung verhindert und ein turbulenzfreies Anströmen der Filamente ermöglicht.

Es hat sich weiters gezeigt, daß der Gasstrom nach Durchtritt durch den Fadenverband teilweise infolge einer Wirbelbildung erneut erwärmt in den Fadenverband zurückkehrt, was zu einem ungenügenden und unregelmäßigen Kühlen führt. Die Folge sind unterschiedliche Verzugseigenschaften des Filamentverbandes, was zu einem ungleichmäßig durch die Verzugskraft belasteten Filamentbündel und in der Folge zu Kapillarrissen und zu Spinnstörungen und zu Verklebungen führen kann. Um dies zu verhindern und den Spinnvorgang weiter zu optimieren weist eine bevorzugte Ausgestaltung der erfundungsgemäßen Vorrichtung einen ringförmigen Wulst 11 auf, der den durch den Fadenverband hindurchgetretenen Kühlgasstrom von der Spinndüsenebene leicht nach unten ablenkt.

Mit den nachfolgenden Ausführungsbeispielen wird die Erfindung noch näher beschrieben.

Beispiel und Vergleichsbeispiel

Eine gemäß dem in der EP-A - 0 356 419 beschriebenen Verfahren hergestellte Cellulose-Lösung wurde filtriert und in warmem Zustand gemäß dem in Figur 1 dargestellten Verfahren versponnen, wobei als Spinnvorrichtung die in Figur 2a und im Vergleichsbeispiel die in Figur 3 im Schnitt dargestellte Vorrichtung verwendet wurde. Beide Vorrichtungen wiesen den gleichen Innendurchmesser der rohrförmigen Zuführung 8 für Kühlgas (44 mm) und den gleichen Durchmesser des Pralltellers 9 (104 mm) auf. Im Beispiel (erfindungsgemäße Vorrichtung) betrugen die Winkel α und β jeweils 5°; der Gesamtöffnungswinkel σ betrug somit 10°. Der Winkel δ betrug 5°.

In der Tabelle sind die für das Beispiel und für das Vergleichsbeispiel pro Stunde versponnene Masse an Celluloseslösung (kg/h), ihre Zusammensetzung (Masse-%), ihre Temperatur (° C) beim Verspinnen, die Lochdichte (Anzahl der Löcher/mm²) der Spinndüse, der Durchmesser der Spinnlöcher (μ), der Düsenverzug, die Zufuhr der Kühlluft (m³/h), ihre Temperatur (° C), die Temperatur (° C)

der abgeföhrten inneren Kühlluft, der Faserverzug, der NMMO-Gehalt des Fällbades (Masse-% NMMO) und der Endtiter der hergestellten Fasern (dtex) angegeben.

TABELLE

	Beispiel	Vergleichsbeispiel
Celluloselösung (kg/h)	27,6	27,6
Cellulosegehalt (% Masse)	15	15
Temp. d Celluloselösg. (°C)	117	117
Lochdichte (Loch/mm ²)	1,59	1,59
Lochdurchmesser (μm)	100	100
Düsenverzug	14,5	12,4
Kühlluft (m ³ /h)	34,8	34,8
Temp. d. zugef. Kühlluft	21	21
Temp. d. abgef. Kühlluft	36	36
Fällbad (% NMMO)	20	20
Temp. Fällbad	20	20
Minimaler Fadentiter (dtex)	1,18	1,38

Es zeigt sich somit, daß durch die strömungsmäßig günstig ausgeführte Anblasvorrichtung die erzielbare Fadenfeinheit (= minimaler Fadentiter in dtex) sehr entscheidend durch die Kühlgasführung geprägt wird. Eine Düsenverzugsverhältnis von 14,5:1 konnte nur mit der erfindungsgemäßen Beblasungsvorrichtung erreicht werden, wobei die Fadenfeinheit 1,18 dtex betrug. Im Vergleichsbeispiel lag die erreichbare Fadenfeinheit etwa 20% ungünstiger.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern indem eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid in warmem Zustand zu Filamenten geformt, die Filamente gekühlt und anschließend in ein Fällbad eingebracht werden, um die gelöste Cellulose zu fällen, dadurch gekennzeichnet, daß die geformte Lösung vor dem Einbringen in das Fällbad zur Kühlung einer im wesentlichen laminaren Gasströmung ausgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die laminare Gasströmung im wesentlichen senkrecht auf die Filamente gerichtet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung cellulosischer Fasern, wobei die warme, cellulosische Lösung durch eine Spinndüse (1') mit einer Vielzahl von Spinnlöchern geführt wird, welche ringförmig angeordnet sind, wodurch ein ringförmiger Filamentvorhang (5') gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die laminare Gasströmung im Zentrum des von den Spinnlöchern gebildeten Ringes vorgesehen wird und radial nach außen gerichtet ist.
4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, welche Vorrichtung eine Zuführung für Kühlgas und eine Spinndüse (1') mit Spinnlöchern umfaßt, die im wesentlichen ringförmig zur Bildung eines ringförmigen Filamentverbandes (5') angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung für Kühlgas im Zentrum des durch die Anordnung der Spinnlöcher gebildeten Ringes vorgesehen ist und die Zuführung derart gestaltet ist, daß eine im wesentlichen laminare Gasströmung auf die Filamente trifft und die Filamente mit einer laminaren Gasströmung gekühlt werden.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung für Kühlgas einen Zuführstutzen (8) und einen Prallteller (9) zur Umlenkung der Gasströmung aufweist, wobei der Prallteller (9) so gestaltet ist, daß die Gasströmung bei der Umlenkung möglichst laminar bleibt.
6. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 oder 5 zur Herstellung cellulosischer Fasern aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid.

1/4

Fig. 1

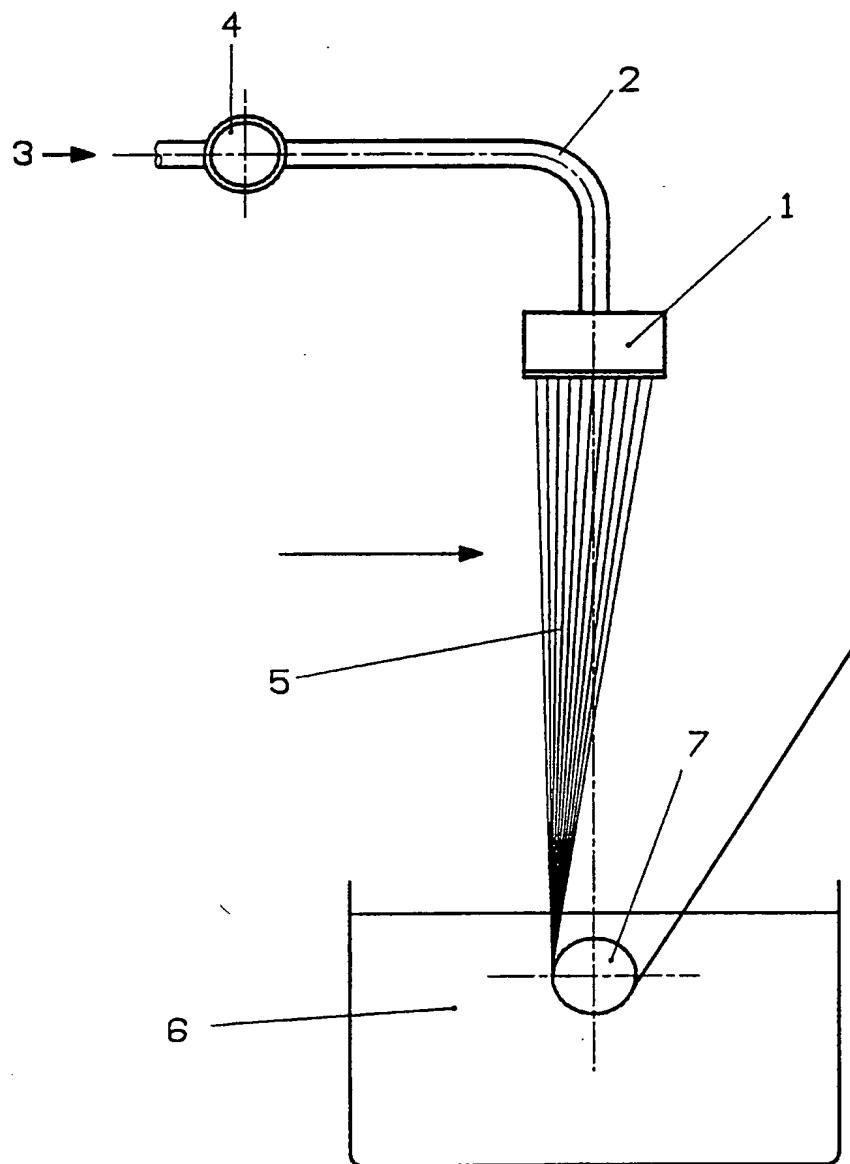
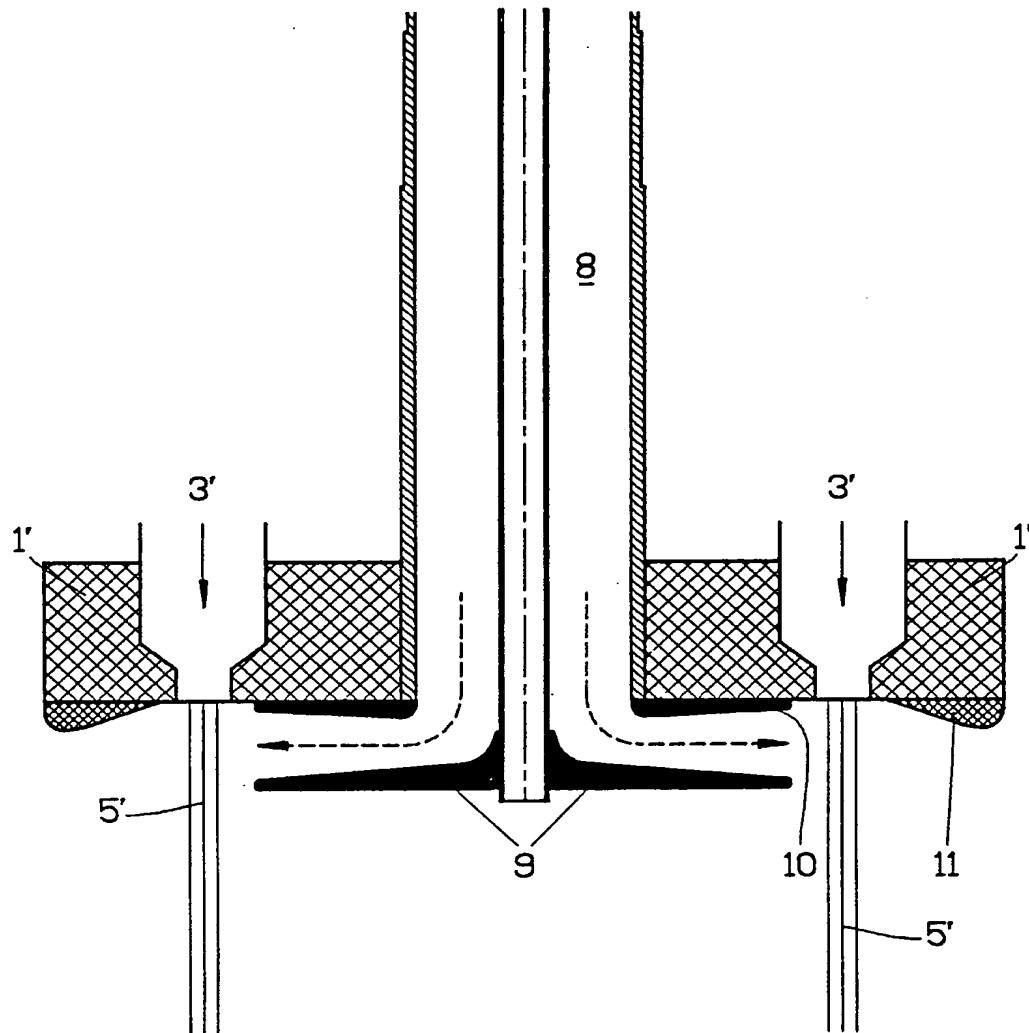
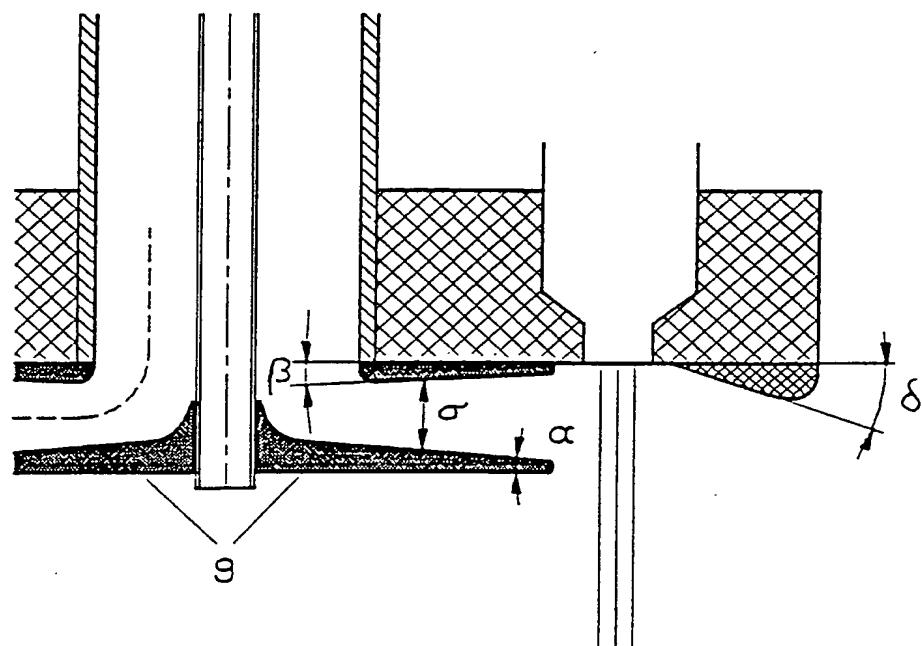


Fig. 2a



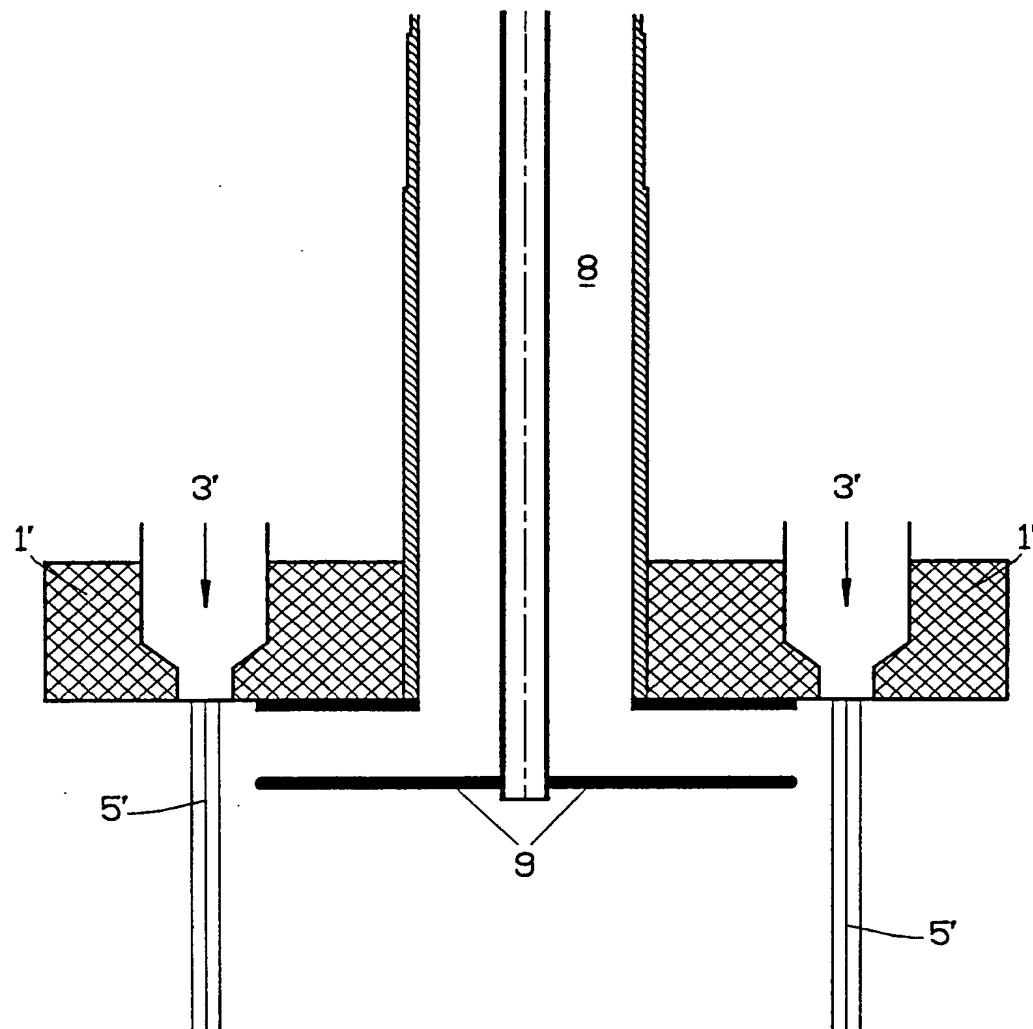
3/4

Fig. 2b



4/4

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/AT 94/00083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D01F2/00 D01D5/06 D01D5/088

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D01F D01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO,A,93 19230 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 30 September 1993 see the whole document -----	1-6
A	US,A,4 416 698 (CLARENCE C. MCCORSLEY, III) 22 November 1983 & DE,A,28 44 163 (AKZONA INCORPORATED) cited in the application -----	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *B* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search 7 October 1994	Date of mailing of the international search report 17. 10. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Tarrida Torrell, J

Information on patent family members

PCT/AT 94/00083

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9319230	30-09-93	AU-B-	3621193	21-10-93
		CA-A-	2102809	18-09-93
		CZ-A-	9302364	13-04-94
		EP-A-	0584318	02-03-94
		HU-A-	65897	28-07-94
-----	-----	-----	-----	-----
US-A-4416698	22-11-83	US-A-	4246221	20-01-81
		US-A-	4144080	13-03-79
		AT-B-	387792	10-03-89
		AU-A-	4593779	04-09-80
		BE-A-	875323	04-10-79
		CA-A-	1141913	01-03-83
		DE-A,C	2913589	11-09-80
		FR-A,B	2450293	26-09-80
		GB-A,B	2043525	08-10-80
		JP-C-	1308043	13-03-86
		JP-A-	55118928	12-09-80
		JP-B-	60028848	06-07-85
		NL-A-	7902782	04-09-80
		SE-B-	444191	24-03-86
		SE-A-	7902733	03-09-80
		AT-B-	364900	25-11-81
		AU-A-	3814778	24-01-80
		BE-A-	868737	03-11-78
		CA-A-	1116808	26-01-82
		DE-A,B,C	2830685	15-02-79
		FR-A,B	2398774	23-02-79
		GB-A,B	2001320	31-01-79
		JP-C-	1048126	28-05-81
		JP-A-	54024963	24-02-79
		JP-B-	55041693	25-10-80
		LU-A-	79932	07-12-78
		NL-A-	7807421	30-01-79
		SE-B-	445926	28-07-86
		SE-A-	7808039	27-01-79
		AT-B-	365663	10-02-82
		AU-A-	4066878	17-04-80
		BE-A-	871428	20-04-79
		CA-A-	1135918	23-11-82
		DE-A,B,C	2844163	03-05-79